



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10M 175/00		(11) Numéro de publication internationale: WO 97/26314
A1		(43) Date de publication internationale: 24 juillet 1997 (24.07.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00051		(81) Etats désignés: IL, JP, TR, US, brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Date de dépôt international: 13 janvier 1997 (13.01.97)		
(30) Données relatives à la priorité: 96 00469 17 janvier 1996 (17.01.96) FR		
(71)(72) Déposant et inventeur: DEUTSCH, Richard [FR/FR], 2, rue Manet, F-78290 Croissy (FR).		
		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avec revendications modifiées et déclaration</i>
(54) Title: METHOD FOR PROCESSING USED LUBRICATING OILS IN A DISPERSED AQUEOUS PHASE FOR RECYCLING		
(54) Titre: PROCÉDE DE TRAITEMENT DES HUILES DE LUBRIFICATION USAGEES EN PHASE AQUEUSE DISPERSEE POUR LEUR RECYCLAGE		
(57) Abstract		
<p>A method for processing used oils to produce reactive oils by molecular modification and microemulsification enabling contaminants to be removed from said oils. The method uses an emulsifier, a mixing vessel with a reagent feed pump and a centrifuging device. The resulting processed oils are conveyed to a distillation column.</p>		
(57) Abrégé		
<p>Procédé de traitement des huiles usagées. L'invention concerne un procédé de traitement des huiles usagées pour les rendre réactives par modification moléculaire et mise en micro-émulsion, permettant l'extraction des polluants desdites huiles. Se compose d'un émulsionneur, d'une cuve de mélange avec pompe d'adjonction de réactifs, d'une centrifugeuse. Les huiles ainsi traitées sont dirigées vers une colonne de distillation.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle Zelande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Benin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Bresil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Belarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suede
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

PROCEDE DE TRAITEMENT DES HUILES DE LUBRIFICATION USAGEES EN PHASE AQUEUSE DISPERSEE POUR LEUR RECYCLAGE

La présente invention concerne un procédé de traitement des huiles de lubrification usagées (ou usées) pour permettre leur recyclage.

5 Les huiles de lubrification usagées proviennent principalement de l'opération de vidange des moteurs automobiles. Ces huiles usagées sont extrêmement toxiques et une loi impose leur collecte et leur élimination en centres agréés dans toute l'Europe.

10 L'huile usagée, dite aussi huile de vidange des moteurs, se compose d'additifs auxquels viennent s'ajouter les souillures dues au fonctionnement des moteurs aux températures de fonctionnement (+ de 300°C). En fait, cette huile contient des constituants volatils (eau, essence, gazole), des composés solubles dans l'huile formés par oxydation, (résines, savons métalliques, additifs d'indice de viscosité, composés organo-métalliques), des composés insolubles dans les huiles (particules de carbone, poussières atmosphériques, métaux, oxydes métalliques, oxydes de plomb maintenus en suspension par les
15 détergents de l'huile), des additifs renfermant un métal, des additifs dispersants, des additifs sans cendre, des additifs antioxydants et anti-corrosifs, des métaux provenant des canalisations ou des raccords (fer, cuivre, plomb), des coussinets (argent, cadmium), des carburants (plomb tétraethyle, entre autres).

20 La liste des produits cités n'est pas limitative mais donnée à titre d'exemple. Les descriptions sont données à titre illustratif mais non limitatif.

L'huile s'altère et se colore par action oxydante dans les moteurs, par formation de vernis colorés et action du soufre.

25 L'élimination des métaux lourds, des métalloïdes, des produits complexes, des goudrons, des résidus colloïdaux et autres contenus dans les huiles usagées des moteurs est réalisée actuellement par action combinée de la chaleur, de l'acide sulfurique, des terres décolorantes, de la filtration, de la centrifugation, de la distillation.

Les souillures se fixent sur les terres décolorantes en créant un déchet dénommé « terre acide » qui est ensuite brûlé dans un four.

30 La quantité de terre décolorante représente environ 30 % de l'huile mise en oeuvre, huile usagée appelée aussi huile de vidange. Elle piège une partie de l'huile et son brûlage ultérieur est une source de nuisance. Généralement la séparation de l'huile et des terres se fait dans des filtres-presses ou dans des filtres à séparation continue.

35 Le rendement est de l'ordre de 70 % de l'huile mise en jeu (huile de vidange exempte d'eau).

- 2 -

Entre le pied de colonne et la tête s'étagent des plateaux permettant d'obtenir diverses coupes d'huile, de viscosité allant de 15 à 300 centistokes à 40°C.

- 5 Compte tenu des investissements mis en jeu, du faible rendement obtenu, de la nécessité de brûler brais et terres acides, ce procédé perd de plus en plus d'intérêt malgré les améliorations apportées et aussi face au prix bas des huiles.

- 10 L'huile obtenue est ensuite distillée sous vide dans des colonnes à plateaux ; on recueille en fond de colonne un brai contenant des métaux lourds non séparés par action de l'acide sulfurique et du traitement à la terre. Ce brai est à brûler. En tête de la colonne on recueille les légers provenant des essences, et surtout des gazoles non brûlés dans les moteurs automobiles. On estime à 10 % en moyenne la quantité de gazole produite à partir des huiles usagées mises en oeuvre.

- 15 L'exposé de l'invention et des revendications résoud à la fois le problème économique et le problème de nuisance.

- 20 La présente invention concerne un traitement permettant d'obtenir, à partir d'huiles usagées, des huiles comparables à des huiles vierges par extraction des polluants en phase dispersée de type émulsion eau dans huile. On a constaté que la mise en émulsion et l'effet de cisaillement induisent des déformations moléculaires ou des changements de structure moléculaire qui permettent, sans action de catalyseur, d'obtenir des réactions jusque là impossibles. Ainsi, il est possible de complexer des produits incompatibles entre eux. L'extraction des métaux lourds et des métalloïdes devient ainsi possible.

- 25 Cette méthode permet de rendre réactifs tous produits homogènes ou hétérogènes, de produire une rupture moléculaire, de rendre compatibles tous produits incompatibles, de favoriser les réactions, de les rendre réversibles ou irréversibles, de favoriser des traitements inaccessibles, ceci sans utiliser la pression.

- 30 En effet, ce procédé n'utilise pas d'acide sulfurique, pas de soude et réduit les déchets à moins de 3 % de la masse d'huile traitée.

- 35 L'huile usagée est filtrée à 300 microns puis envoyée par le biais d'une pompe à boisseau vers un émulsionneur. Il est introduit en même temps dans l'émulsionneur environ 90 % d'huile usagée et 10 % d'eau afin de créer une micro-émulsion.

5 L'émulsionneur est un appareil utilisé couramment dans l'industrie agro-alimentaire pour confectionner des mayonnaises et dans l'industrie cosmétique pour confectionner des crèmes ; il travaille sous très faible pression afin de ne pas dégrader les produits qu'il traite. L'appareil est constitué d'un moteur entraînant des roues dentées qui génèrent un fort effet de cisaillement et de dispersion produisant une micro-émulsion.

10 Cette micro-émulsion d'eau dans l'huile sert à faire passer les métaux lourds et les métalloïdes par diffusion de la phase organique à la phase aqueuse. En effet, il est quasiment impossible de complexer les métaux lourds en phase organique alors qu'il est possible de complexer ces mêmes métaux lourds et ces métalloïdes en phase aqueuse.

15 Cette micro-émulsion est ensuite pompée vers un bac de mélange dans lequel un complexant des métaux lourds et métalloïdes est injecté par une pompe doseuse, l'ensemble micro-émulsion et complexant agité un certain temps afin que le contact soit optimum et que les métaux lourds et les métalloïdes soient complexés dans la phase aqueuse de la micro-émulsion.

Le complexant des métaux lourds et des métalloïdes est un produit couramment utilisé dans l'industrie chimique.

20 L'ensemble de cette phase émulsifiée est ensuite pompé vers un échangeur thermique afin de lui faire atteindre 80°C. puis pompé vers une centrifugeuse. La centrifugation de l'émulsion donne trois produits ou phases :

- phase 1 - eau + métaux lourds + métalloïdes,
- phase 2 - sédiments et précipités des métaux lourds et métalloïdes,
- 25 - phase 3 - huile démétallisée (produit noble) prête pour une distillation sous vide.

L'action du complexant des métaux lourds sur l'émulsion suivie d'une centrifugation donne une réduction supérieure à 90 % des métaux lourds et des métalloïdes.

30 L'extraction de la plus grande partie des métaux lourds et métalloïdes ainsi que la séparation de l'eau et des matières solides par centrifugation permettent d'obtenir une huile démétallisée et pré-traitée. Cette qualité d'huile est absolument nécessaire dans le cadre des opérations de traitements ultérieurs permettant d'obtenir une huile de base aux caractéristiques comparables à celles d'une huile de lubrification vierge.

35 Les colonnes de distillation-fractionnement récentes sont de type à garnitures. L'huile qu'elles distillent doit être le plus épuré possible afin d'éviter le colmatage des garnitures ainsi que les chutes de rendement de distillation.

40 En cas d'hydrogénation de cette huile lors d'une phase ultérieure, son pré-traitement permet de préserver le catalyseur de la pollution par les métaux lourds et les métalloïdes de type soufrés.

- 4 -

A titre d'exemples illustratifs, mais non limitatifs, on peut citer, par application de ce procédé :

- l'élimination des métaux lourds,
- l'élimination des métalloïdes,
- 5 - l'élimination des produits complexes provenant des additifs des huiles,
- l'élimination des résidus colloïdaux ou autres,
- la précipitation des produits d'oxydation.

RÉVENDICATIONS

- 1) La présente invention décrit un traitement des huiles usagées permettant d'obtenir des huiles lubrifiantes dépourvues de métaux lourds, métalloïdes, oxydes, et autres produits pouvant être complexés ou sequestrés.
- 5 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait passer les huiles et l'eau dans un émulsionneur à effet de cisaillement pour obtenir une micro-émulsion eau dans huile.
- 3) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on additionne à l'émulsion, à l'intérieur d'une cuve de mélange, des produits réactifs éventuellement et/ou compatibles.
- 10 4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les produits réactifs ajoutés sont des complexants, des désémulsifiants, des sequestrants rendus compatibles dans le milieu à traiter.
- 15 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on dirige les produits sortant de la cuve de mélange (qui ont changé d'état) vers une centrifugeuse ou une décanteuse, où ils sont séparés en partie noble d'un côté et déchets de l'autre.
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on dirige les produits nobles vers une colonne de distillation.

REVENDICATIONS MODIFIEES

[reçus par le Bureau International le 04 juin 1997 (04.06.97):
revendications 1-6 remplacées par les revendications
1-5 modifiées (1 page)]

La présente invention décrit un traitement des huiles usagées permettant de recycler des huiles lubrifiantes polluées par des métaux lourds, métalloïdes, oxydes, et autres produits pouvant être complexés ou sequestrés.

- 5 1) Procédé caractérisé en ce que l'on fait passer les huiles et l'eau dans un émulsionneur à effet de cisaillement pour obtenir une micro-émulsion eau dans huile.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on additionne à l'émulsion, à l'intérieur d'une cuve de mélange, des produits réactifs éventuellement et/ou compatibles.
- 10 3) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les produits réactifs ajoutés sont des complexants, des désémulsifiants, des sequestrants rendus compatibles dans le milieu à traiter.
- 15 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on dirige les produits sortant de la cuve de mélange (qui ont changé d'état) vers une centrifugeuse ou une décanteuse, où ils sont séparés en partie noble d'un côté et déchets de l'autre.
- 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on dirige les produits nobles vers une colonne de distillation.

AMENDED SHEET (ARTICLE 19)

DECLARATION SELON L'ARTICLE 19

Je sollicite par la présente un dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 afin que les revendications annotées 2 cerclé soient annulées et remplacées par les revendications annotées 1 cerclé qui sont les revendications originales ainsi que l'annulation du rapport de recherche internationale et son remplacement par un rapport identique au rapport de recherche préliminaire. A ce effet je joins à la présente le descriptif complet du brevet avec ses revendications modifiées.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 97/00051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10M175/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 233 334 A (THE SHARPLES SPECIALTY COMPANY) 21 April 1925	1,5
Y	see page 2, line 65 - line 84; claim 1 ---	3,4,6
Y	WO 96 00273 A (COREX TECHNOLOGIES) 4 January 1996 see page 6, line 8 - page 7, line 17; claims 1,4,5 see figure 1 ---	3,4,6
A	US 1 770 736 A (NEVIN E. FUNK) 15 July 1930 see page 1, line 7 - line 11 see page 2, line 6 - line 34 ---	1,2,5
A	GB 374 915 A (J. STONE & COMPANY LTD) 9 December 1931 see claims 1,2 ---	1,2,5
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 1997

Date of mailing of the international search report

20.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31 70) 340 2040, Ex. 31 651 epo.nl
Fax: (+31 70) 340 3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCI/FR 97/00051

(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 125 966 A (NALCO CHEM CO) 30 June 1992 see claim 1 ---	1,2
A	GB 679 914 A (FREDERICK CHARLES BERSWORTH) 24 September 1952 see page 1, line 55 - line 63 see page 2, line 51 - line 57 see page 2, line 130 - page 3, line 4 -----	1-6

Form PC F ISA 210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. No. Appl. No.

PCT/FR 97/00051

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 233334 A		NONE	
WO 9600273 A	04-01-96	AU 3124695 A ZA 9505135 A	19-01-96 31-01-96
US 1770736 A	15-07-30	NONE	
GB 374915 A		NONE	
US 5125966 A	30-06-92	NONE	
GB 679914 A		US 2474411 A	28-06-49

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dern. - Internationale No
PCT/FR 97/00051

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C10M175/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C10M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 233 334 A (THE SHARPLES SPECIALTY COMPANY) 21 Avril 1925	1,5
Y	voir page 2, ligne 65 - ligne 84; revendication 1	3,4,6
Y	WO 96 00273 A (COREX TECHNOLOGIES) 4 Janvier 1996 voir page 6, ligne 8 - page 7, ligne 17; revendications 1,4,5 voir figure 1	3,4,6
A	US 1 770 736 A (NEVIN E. FUNK) 15 Juillet 1930 voir page 1, ligne 7 - ligne 11 voir page 2, ligne 6 - ligne 34	1,2,5
	- / - -	

☒ Voir la suite du cadre C. pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

* "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

* "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

* "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

* "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

* "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

* "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cite pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

* "X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

* "Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

* "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 Avril 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20.05.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2940, Tx 31-451 epr/nl
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hilgenga, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internation.
PCT/FR 97/00051

Citation: DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 374 915 A (J.STONE & COMPANY LTD) 9 Décembre 1931 voir revendications 1,2 ---	1,2,5
A	US 5 125 966 A (NALCO CHEM CO) 30 Juin 1992 voir revendication 1 ---	1,2
A	GB 679 914 A (FREDERICK CHARLES BERSWORTH) 24 Septembre 1952 voir page 1, ligne 55 - ligne 63 voir page 2, ligne 51 - ligne 57 voir page 2, ligne 130 - page 3, ligne 4 -----	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dep. Internationale No

PCT/FR 97/00051

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membres de la famille de brevets	Date de publication
GB 233334 A		AUCUN	
WO 9600273 A	04-01-96	AU 3124695 A ZA 9505135 A	19-01-96 31-01-96
US 1770736 A	15-07-30	AUCUN	
GB 374915 A		AUCUN	
US 5125966 A	30-06-92	AUCUN	
GB 679914 A		US 2474411 A	28-06-49

Formulaire PCT ISA 210 (annexe familles de brevets) juillet 1992

